LC 24 – Diagrammes potentiel – pH (construction exclue)

Niveau : CPGE (MPSI)

Prérequis : Solvants • Réactions Acide-base • Réactions Red-Ox • Principe de construction des diagrammes : attribuer les domaines, retrouver la valeur de la pente d’une frontière, justifier la position des frontières verticales et horizontales.

Biblio :

[1] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. Chimie, tout-en-un. PCSI. Dunod, 2014 – 4ème édition

[2] J.-F. Le Maréchal and B. Nowak-Leclercq. La Chimie Expérimentale, volume Chimie générale. Dunod, 2000.

[3] J Sarrazin and M. Verdaguer. L’oxydoréduction. Ellipses, 1991

[4] D. Cachau-Herreillat. Des expériences de la famille Réd-Ox, volume 2e édition. De Boeck, 2011

[5] B. Fosset, J.-B. Baudin, and Lahitète F. Chimie, tout-en-un. PSI/PSI\*, Dunod 2014

**Intro** : On a eu l’occasion dans le cours précédent d’étudier en détail l’interaction entre réaction acide-base et d’oxydoréduction. On a expliqué que le bon outil pour comprendre la prédominance d’un représentant d’une espèce en solution est le diagramme E-pH. On va voir dans cette leçon comment on peut se servir de cet outil pour expliquer le résultat de certaines réactions, anticiper le comportement d’espèces sous un changement de pH, et enfin mettre en œuvre un protocole complexe pour répondre à un problème environnemental qu’est l’oxygénation des cours d’eau.

1. Le diagramme E-pH comme outil d’interprétation et de prédiction
2. Variation du nombre d’oxydation avec le pH

On étudie la stabilité d’une espèce seule en fonction du pH et du potentiel.

**Exp** : **[3] p.128, exp 2.2/6** Dismutation de l’iode en milieu basique. Au début, la solution est jaune, signe de la présence dans l’eau de. En milieu basique elle se décolore, signe que l’ion précédent à disparu.

On interprète la réaction sur le diagramme E-pH de l’iode (**PWP**). C’est en fait la réaction de dismutation deen iodure et iodate. Écrire les réactions des couples et et en déduire l’équation de dismutation en milieu basique. On peut remplacer par la réaction de formation du complexe pour avoir une équation à partir de.Utiliser le diagramme pour prédire la réaction inverse.

**Exp** : **[3] p.128 (exp 2.2/7)** Réaliser l’expérience inverse. On peut essayer de la faire à partir de la solution obtenue dans l’expérience précédente !

*Transition* : Avec ces expériences, on a vu la notion de domaines de stabilité pour un élément dans sa solution, que se passe-t-il lorsqu’il peut y avoir réaction avec d’autres éléments ?

1. Interprétation des domaines de stabilité

**[1] p.1029** donner les définitions des réactions favorables (domaines disjoints) et des espèces compatibles (domaines joints). On va illustrer ces notions avec des exemples reposant sur les manips suivantes :

Cette partie propose de suivre des réactions successives entre différents représentants du fer et de l’iode en solution. Elle s’appuie sur le protocole suivant, **Exp** : **[3] p.126 (exp 2.2/3).** On doit pouvoir remplacer le toluène par le cyclohexane, nettement moins nocif !

Pendant l’enchainement d’interprétation et d’expérience suivante il faut écrire un maximum de chose au tableau (X et Y ont des domaines disjoints, ils ne sont pas stable et réagissent selon telle équation pour former tel et tel ions... puis si on change les conditions, etc...). Voir par exemple le paragraphe rédigé dans **[1] p.1029**, sur l’utilisation des diagrammes E-pH. On peut d’ailleurs commencer par faire le schéma de la **p.1030** au tableau avant de se lancer dans la manip !

• Commencer par mélanger les ions ferrique à l’iodure sans présenter le diagramme. On constate la coloration de la solution attribuée à la formation de I2. Présenter le diagramme **PWP**, interpréter et écrire l’équation de la réaction.

• Ajouter la phase organique, agiter. Il n’y a alors plus de diode dans l’eau car il préfère la phase organique (qui se ressemble s’assemble).

• Expliquer qu’il reste Fe2+ dans la phase aqueuse que l’on va rendre basique. Anticiper la réaction sur le diagramme E-pH.

• Agiter et interpréter.

1. Prévisions thermodynamiques de quelques réactions d’intérêt

On applique ce que l’on vient de voir à deux cas intéressants :

• La pile Daniell d’une part. **PWP** Elle a déjà été étudiée dans le cours d’oxydoréduction (pas en détail, mais elle est évoquée plus tôt dans le programme) et on peut ici montrer que Cu2+ et Zn(s) ne sont pas stables donc que la réaction est effectivement favorisée. Oxydation du zinc et réduction des ions cuivre. Ce qu’on a en plus comme information c’est la dépendance de cette stabilité relative avec le pH !

• La corrosion. **[5] p.325** exemple avec le fer dans l’eau. **PWP** diagramme. On interprète la stabilité des espèces métalliques avec l’eau et on interprète les domaines de corrosion, stabilité et passivation. Ecrire l’équation. Ce sera l’objet d’un cours ultérieur.

*Transition* : On a traité dans cette première partie les cas d’école de l’oxydoréduction pour comprendre le fonctionnement et l’utilisation des diagrammes potentiel-pH. On se propose dans la suite de se servir de ce que l’on vient d’acquérir pour comprendre le protocole subtil de la méthode de Winkler pour le dosage du dioxygène dissout dans l’eau.

1. Méthode de Winkler pour le dosage du dioxygène dissous dans l’eau
2. Intérêt et contraintes sur le dosage de O2

**[2] p.77** Justifier de l’intérêt de connaître la concentration en O2 dissous dans l’eau d’un point de vue biologique / potabilité.

Difficulté du dosage : il y un équilibre constant de la réaction O2(g,air) = O2(aq) donc si on dose simplement le dioxygène en le faisant réagir il s’en dissout autant pour maintenir l’équilibre et on dose en fait ad vitam eternam. Introduction historique au dosage de Winkler, voir Wikipédia, **[4] p.417**

1. Protocole du dosage de Winkler

**[4] p.413 et [2] p.77** Remarque : Dans toute cette partie il faut vraiment prendre le temps de tout bien expliquer : comment on se déplace sur le diagramme, quelles espèces sont présentes en solutions à l’instant t, quelles espèces on ajoute à chaque étape, en quelle quantité et pourquoi, etc...

**Exp** : ajouter l’acide pour rendre la solution limpide **PWP**

L’objectif est d’une part de se débarrasser du problème du renouvellement de O2 au cours du dosage, et d’autre part de se ramener à un titrage connu, dans le cas présent par iodométrie. Pour le premier aspect, l’idée est de créer une image de la concentration initiale en O2 en système fermé (pour ne pas être influencé par le dioxygène de l’air) laquelle image ne sera plus altérée par la suite. Pour cela on se sert du pouvoir oxydant du dioxygène pour oxyder totalement une espèce donnée en une autre espèce stable en présence de O2. Ensuite on cherche à transformer ladite espèce en son image en espèce iodée, typiquement en la réduisant parpour donner. Explications **p.416**

1. Résultat

**Exp** : faire le dosage + obtenir la quantité de O2 dissout avec les incertitudes.

**[2] p. 77 et** **[4] p.414 et 416** Présenter le dosage. Donner le résultat, sources d’erreurs, incertitudes sur le résultat. **PWP**

**Conclusion** : Les diagrammes E-pH sont des outils nous permettant de comprendre la thermodynamique des réactions acides-bases et redox. Mais attention, même si une réaction est possible thermodynamiquement, on doit faire attention à la cinétique. + utilité dans la vie de tous les jours.

Commentaires :

Par habitude, on sait que c’est la concentration en ions oxonium qui impose le pH d’une solution, et en milieu aqueux elle est notamment imposée par l’autoprotolyse de l’eau. La question se pose de savoir ce qui impose le potentiel d’une solution à l’équilibre. Bien sûr, la formule de Nernst nous enseigne que c’est la proportion des concentrations des espèces oxydante et réductrices.



